

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
16. Oktober 2003 (16.10.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 03/085054 A1**(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: **C09D 5/04**,  
123/08, 133/06(DE). **DECKERS, Andreas** [DE/DE]; Schulstr.11, 55234  
Flomborn (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP03/03613

(74) **Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGE-  
SELLSCHAFT**; ., 67056 LUDWIGSHAFEN (DE).(22) Internationales Anmeldedatum:  
8. April 2003 (08.04.2003)(81) **Bestimmungsstaaten (national):** AE, AG, AL, AM, AT,  
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,  
CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE,  
GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR,  
KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK,  
MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO,  
RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ,  
UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
102 15 813.4 10. April 2002 (10.04.2002) DE(71) **Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme  
von US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT** [DE/DE];  
., 67056 Ludwigshafen (DE).(72) **Erfinder; und**(75) **Erfinder/Anmelder (nur für US): FECHTENKÖT-  
TER, Andreas** [DE/DE]; Carl-Auer-Str. 14, 67063  
Ludwigshafen (DE). **WITTKOWSKI, Lars** [DE/DE];  
Eichendorffstr. 41, 68167 Mannheim (DE). **ZEITZ,  
Katrin** [DE/DE]; Badener Str. 42, 68239 Mannheim (DE).  
**EHLE, Michael** [DE/DE]; Pater-Baroffio-Weg 43, 67071  
Ludwigshafen (DE). **GAST, Siegfried** [DE/DE]; Franken-  
felsstr.54, 67071 Ludwigshafen (DE). **KASEL, Wolfgang**  
[DE/DE]; Albert-Schweitzer-Ring 39, 69226 Nussloch(84) **Bestimmungsstaaten (regional):** ARIPO-Patent (GH,  
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),  
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,  
TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE,  
DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL,  
PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG,  
CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).**Veröffentlicht:**

— mit internationalem Recherchenbericht

*Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-  
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-  
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der  
PCT-Gazette verwiesen.*

WO 03/085054 A1

(54) **Title:** THIXOTROPIC AGENTS CONTAINING ETHYLENE TERPOLYMER WAXES(54) **Bezeichnung:** THIXOTROPIERMITTEL, ENTHALTEND ETHYLENTTESTPOLYMERWACHSE(57) **Abstract:** The invention relates to a method for producing thixotropic agents containing 0.1 - 30 wt.-% of at least one ethylene terpolymer wax, 5 - 70 wt.-% of at least one solvent, which is incompatible with the ethylene terpolymer wax, and 5 - 85 wt.-% of at least one solvent which is compatible with the ethylene terpolymer wax and or with one or more of the first-named solvents.(57) **Zusammenfassung:** Verfahren zur Herstellung von Thixotropiermitteln, enthaltend 0,1 bis 30 Gew.-% mindestens eines Ethylenterpolymerwachses, 5 bis 70 Gew.-% mindestens eines Lösemittels, das mit dem Ethylenterpolymerwachs unverträglich ist, und 5 bis 85 Gew.-% mindestens eines Lösemittels, das mit dem Ethylenterpolymerwachs und mit dem oder den erstgenannten Lösemitteln verträglich ist.

## THIXOTROPIERMITTEL, ENTHALTEND ETHYLENTERPOLYMERWACHSE

## Beschreibung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft zur Herstellung von Thixotropiermitteln, enthaltend

0,1 bis 30 Gew.-% mindestens eines Ethylenterpolymerwachses,

10

5 bis 70 Gew.-% mindestens eines Lösemittels, das mit dem Ethylenterpolymerwachs unverträglich ist, und

5 bis 85 Gew.-% mindestens eines Lösemittels, das mit dem

15

Ethylenterpolymerwachs und mit dem oder den erstgenannten Lösemitteln verträglich ist.

Thixotropiermittel sind als wichtige Komponente von Lacken, insbesondere Metallclacken, von entscheidender Bedeutung für ihr

20

Anwendungsprofil. Derartige Thixotropiermittel enthalten in der Regel mindestens eine polymere Komponente. Thixotropiermittel haben die Aufgabe, beispielsweise die Alterungsbeständigkeit und die Temperaturbeständigkeit der Lacke zu erhöhen. Weiterhin sollen sie die Applikation der betreffenden Lacke erleichtern, also

25

die Viskosität unter der Einwirkung von Scherkräften herabsetzen, andererseits sollen sie die unerwünschte Tendenz zur Bildung von Tropfen nach der Applikation der Lacke herabsetzen - dazu sollen sie die Viskosität der Lacksysteme in Abwesenheit von Scherkräften erhöhen. Man ist also an möglichst effizienten Thixotropier-

30

mitteln interessiert.

Außerdem ist es wünschenswert, Thixotropiermittel auf Basis wirtschaftlich möglichst günstiger Ausgangsmaterialien herzustellen. Besonders günstige Ausgangsmaterialien sind Polyethylenwachse.

35

Insbesondere werden Thixotropiermittel in fein dispergierter Form für Zweischicht-Metallic-Autolacke eingesetzt. Thixotropiermittel sollen hierbei als Antiabsetzmittel im Vorlegelack wirken ("base coat"). Dabei wird die Absetzgeschwindigkeit der Pigmentplättchen

40

des Metalleffektpigments beim Trocknen des Lackfilms so verringert, dass diese genügend Zeit haben, sich in einer Ebene zu orientieren. Hierdurch entsteht ein höherer Glanz und das typische "Metallic"-Aussehen nach der durch den Klarlack ("top coat" vervollständigten Autolackierung.

45

Aus US 4,200,561 sind stabile thixotrope Gele bekannt, die in der organischen Phase zwischen 5 und 60 Gew.-% eines Geliermittels, zwischen 5 und 50 Gew.-% eines bei Zimmertemperatur mit dem Geliermittel unverträglichen Lösemittels und aus 20 bis 90 Gew.-% eines mit dem Geliermittel und dem Lösemittel verträglichen Lösemittels besteht. Das Geliermittel besteht dabei zu mindestens 25 Gew.-% aus Polyethylenwachsen, die ihrerseits zu 40 bis 96 mol-% Ethylen und zwischen 4 und 60 mol-% eines Comonomeren, gewählt aus Acrylsäure, Methacrylsäure, Ethacrylsäure, veresterter Acrylsäure, Vinylacetat, Vinylformiat, Vinylpropionat oder Mischungen derselben haben. Man beobachtet jedoch, dass bei längerer Lagerung Wachspartikel auskristallisieren können und die Feinteiligkeit der Pasten noch zu verbessern ist. Daher sind sie insbesondere für Metalliclacke mit heutigem Anforderungsprofil nicht ausreichend stabil.

Aus DE 31 09 950 sind Hartwachse aus Terpolymerisaten des Ethylens mit ungesättigten Carbonsäuren und ungesättigten Carbonsäureestern bekannt sowie ihre Verwendung im Pflegemittelbereich, insbesondere als Komponente in Bodenpflegemitteln zusammen mit Styrol-Acrylsäure-Acrylat-Dispersionen. Als weitere Anwendungen werden die Textilchemie und die Kunststoffverarbeitung vorgeschlagen.

Es bestand die Aufgabe,

- verbesserte Thixotropiermittel bereit zu stellen,
- ein Verfahren zur Herstellung von verbesserten Thixotropiermitteln bereit zu stellen, und
- Anwendungen für die verbesserten Thixotropiermittel bereit zu stellen.

Demgemäß wurden die eingangs definierten Thixotropiermittel gefunden.

Die erfindungsgemäßen Thixotropiermittel enthalten

- 0,1 bis 30 Gew.-%, bevorzugt 0,5 bis 15 Gew.-%, besonders bevorzugt mindestens 1 bis 10 Gew.-% mindestens eines Ethylenterpolymerwachses,
- 5 bis 70 Gew.-%, bevorzugt 8 bis 50 Gew.-%, besonders bevorzugt 10 bis 20 Gew.-% mindestens eines Lösemittels, das mit dem Ethylenterpolymerwachs unverträglich ist, und

## 3

5 bis 85 Gew.-%, bevorzugt 10 bis 80 Gew.-%, besonders bevorzugt 30 bis 60 Gew.-% mindestens eines Lösemittels, das mit dem Ethylenterpolymerwachs und mit dem bzw. den erstgenannten Lösemitteln verträglich ist.

5

Die in den erfindungsgemäßen Thixotropiermitteln eingesetzten Ethylenterpolymerwachse sind wachsartige Terpolymerisate aus Ethylen und mindestens 2 Comonomeren, wobei die Wachse üblicherweise eine Schmelzviskosität im Bereich von 20 bis 70.000 mm<sup>2</sup>/s

- 10 und bevorzugt von 800 bis 2.000 mm<sup>2</sup>/s, gemessen bei 120°C nach DIN 51562 aufweisen. Ihre Säurezahl beträgt 1 bis 110, bevorzugt 10 bis 110 mg KOH/g Wachs, bestimmt nach DIN 53402; insbesondere von 30 bis 50 mg KOH/g Wachs. Die Schmelzpunkte liegen im Bereich von 60 bis 110°C, bevorzugt im Bereich von 80 bis 109°C, bestimmt
- 15 durch DSC nach DIN 51007. Die Dichte beträgt üblicherweise 0,89 bis 0,99 g/cm<sup>3</sup>, bevorzugt bis 0,96 g/cm<sup>3</sup>, bestimmt nach DIN 53479.

Bevorzugt setzen sich die in den erfindungsgemäßen Thixotropiermitteln eingesetzten Ethylenterpolymerwachse zusammen aus

20

80 bis 99,9 Gew.-%, bevorzugt 93 bis 99,5 Gew.-% Ethylen,

0,1 bis 20 Gew.-%, bevorzugt 0,5 bis 7 Gew.-% mindestens zweier Comonomere, davon

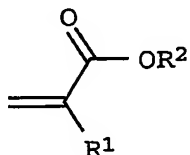
25

als erstes Comonomer 1 bis 99 Gew.-%, bevorzugt 30 bis 70 Gew.-% und besonders bevorzugt 40 bis 60 Gew.-% mindestens einer C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>-Alken-carbonsäure und

30

als zweites Comonomer 99 bis 1 Gew.-%, bevorzugt 70 bis 30 und besonders bevorzugt 60 bis 40 Gew.-% mindestens eines Esters der allgemeinen Formel I.

35



I

40 Dabei wird in Formel I die Variable R<sup>1</sup> gewählt aus

- Wasserstoff,

- 45 - C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkyl, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, iso-Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, n-Heptyl, n-Octyl, n-Nonyl,

n-Decyl; besonders bevorzugt C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl und tert.-Butyl;

- 5 - C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>-Cycloalkyl wie Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl, Cyclooctyl, Cyclononyl, Cyclodecyl, Cycloundecyl und Cyclododecyl; bevorzugt sind Cyclopentyl, Cyclohexyl und Cycloheptyl;
- 10 - C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>-Aryl wie Phenyl, 1-Naphthyl, 2-Naphthyl, 1-Anthryl, 2-Anthryl, 9-Anthryl, 1-Phenanthryl, 2-Phenanthryl, 3-Phenanthryl, 4-Phenanthryl und 9-Phenanthryl, bevorzugt Phenyl, 1-Naphthyl und 2-Naphthyl, besonders bevorzugt Phenyl.

15 und R<sup>2</sup> wird gewählt aus

- C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkyl, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, iso-Amyl,
- 20 n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, n-Heptyl, n-Octyl, n-Nonyl, n-Decyl; besonders bevorzugt C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl und tert.-Butyl;
- 25 - C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>-Cycloalkyl wie Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl, Cyclooctyl, Cyclononyl, Cyclodecyl, Cycloundecyl und Cyclododecyl; bevorzugt sind Cyclopentyl, Cyclohexyl und Cycloheptyl;
- 30 - C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>-Aryl wie Phenyl, 1-Naphthyl, 2-Naphthyl, 1-Anthryl, 2-Anthryl, 9-Anthryl, 1-Phenanthryl, 2-Phenanthryl, 3-Phenanthryl, 4-Phenanthryl und 9-Phenanthryl, bevorzugt Phenyl, 1-Naphthyl und 2-Naphthyl, besonders bevorzugt Phenyl.

35 Ganz besonders bevorzugt ist R<sup>1</sup> gewählt aus Wasserstoff oder Methyl, und R<sup>2</sup> ist ganz besonders bevorzugt Methyl.

- Unter C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>-Alken-carbonsäure sind ungesättigte Carbonsäuren zu verstehen, die unter den Bedingungen der radikalischen Polymeri-
- 40 sation Copolymere und/oder Terpolymere mit ethylen bilden. Sie haben vorzugsweise eine C-C-Doppelbindung in Konjugation zur Carboxylgruppe, d.h. es handelt sich bei ihnen um  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Carbonsäuren. Beispielhaft sind zu nennen: Acrylsäure, (E)-Crotonsäure, (Z)-Crotonsäure und Gemische der beiden vorge-
- 45 nannten, Methacrylsäure, Ethacrylsäure, (E)-1-Butenyl-säure, (E)-1-Pentenyl-säure, (E)-1-Heptenyl-säure, (E)-1-Undecenyl-

säure. Bevorzugt sind Acrylsäure und Methacrylsäure. Ganz besonders bevorzugt ist Acrylsäure.

- Die erfindungsgemäßen Thixotropiermittel können auch solche Ethyl-  
5 lenterpolymerwachse enthalten, die beispielsweise durch Copoly-  
merisation von Ethylen, einer Verbindung der allgemeinen Formel I  
und zwei C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>-Alken-carbonsäuren hergestellt werden. Gleichfalls  
eigenen sich solche Polyethylenwachse zur Verwendung als Thixo-  
tropiermittel, die durch Copolymerisation von Ethylen, einer  
10 C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>-Alken-carbonsäure und zwei Verbindungen der allgemeinen  
Formel I erhältlich sind.

- In einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ent-  
halten die in den erfindungsgemäßen Thixotropiermitteln enthalte-  
15 nen Ethylenterpolymerwachse neben Ethylen, einer C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>-Alken-car-  
bonsäure und einer Verbindung der allgemeinen Formel I noch bis  
zu 10 Gew.-%, bezogen auf die Summe der vorgenannten Comonomere,  
eines vierten Comonomers, beispielsweise Vinylacetat oder Vinyl-  
formiat.

- 20 Die in den erfindungsgemäßen Thixotropiermitteln enthaltenen  
Ethylenterpolymerwachse sind an sich bekannt und werden nach an  
sich bekannten Verfahren hergestellt, vorzugsweise nach dem aus  
dem Stand der Technik (vgl. beispielsweise: *Ullmann's*  
25 *Encyclopedia of Industrial Chemistry* 5. Auflage, Stichwort: Wa-  
xes, Bd.A 28, S. 146 ff., VCH Weinheim, Basel, Cambridge,  
New York, Tokio, 1996 bekannten Verfahren zur direkten radika-  
lischen Copolymerisation von Ethylen mit Acrylsäure oder Acryl-  
säureestern.

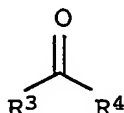
- 30 Die Herstellung der Ethylenterpolymerwachse kann in gerührten  
Hochdruckautoklaven oder in Hochdruckrohrreaktoren erfolgen. Die  
Herstellung in gerührten Hochdruckautoklaven ist bevorzugt. Die  
für die Verfahren der in den erfindungsgemäßen Thixotropiermit-  
35 teln enthaltenen Polyethylenwachse angewandten gerührten Hoch-  
druckautoklaven sind bekannt, eine Beschreibung findet man in  
*Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry* 5. Auflage, Stich-  
worte: Waxes, Bd.A 28, S. 146 ff., VCH Weinheim, Basel, Cam-  
bridge, New York, Tokio, 1996. Bei ihnen verhält sich überwiegend  
40 das Verhältnis Länge/Durchmesser in Bereichen von 5:1 bis 30:1,  
bevorzugt 10:1 bis 20:1. Die gleichfalls anwendbaren Hochdruck-  
rohrreaktoren findet man ebenfalls in *Ullmann's Encyclopedia of*  
*Industrial Chemistry* 5. Auflage, Stichworte: Wachse, Bd.A 28, S.  
146 ff., VCH Weinheim, Basel, Cambridge, New York, Tokio, 1996.

Geeignete Druckbedingungen für die Polymerisation sind 1000 bis 3500 bar, bevorzugt 1500 bis 2500 bar. Die Reaktionstemperaturen liegen im Bereich von 160 bis 320°C, bevorzugt im Bereich von 200 bis 280°C.

5

Als Regler verwendet man beispielsweise einen aliphatischen Aldehyd oder ein aliphatisches Keton der allgemeinen Formel II

10



II

oder Mischungen derselben.

15

Dabei sind die Reste  $\text{R}^3$  und  $\text{R}^4$  gleich oder verschieden und ausgewählt aus

- Wasserstoff;

20

-  $\text{C}_1$ - $\text{C}_6$ -Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, iso-Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, besonders bevorzugt  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ -Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl und tert.-Butyl;

25

-  $\text{C}_3$ - $\text{C}_{12}$ -Cycloalkyl wie Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl, Cyclooctyl, Cyclononyl, Cyclodecyl, Cycloundecyl und Cyclododecyl; bevorzugt sind Cyclopentyl, Cyclohexyl und Cycloheptyl;

30

In einer besonderen Ausführungsform sind die Reste  $\text{R}^3$  und  $\text{R}^4$  miteinander unter Bildung eines 4- bis 13-gliedrigen Rings kovalent verbunden. So können  $\text{R}^3$  und  $\text{R}^4$  beispielsweise gemeinsam sein:

35

$-(\text{CH}_2)_4-$ ,  $-(\text{CH}_2)_5-$ ,  $-(\text{CH}_2)_6-$ ,  $-(\text{CH}_2)_7-$ ,  $-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-$  oder  $-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ .

Die Verwendung von Propionaldehyd ( $\text{R}^3 = \text{H}$ ,  $\text{R}^4 = \text{C}_2\text{H}_5$ ) oder Ethylmethylketon ( $\text{R}^3 = \text{CH}_3$ ,  $\text{R}^4 = \text{C}_2\text{H}_5$ ) als Regler ist ganz besonders bevorzugt.

Weitere gut geeignete Regler sind unverzweigte aliphatische Kohlenwasserstoffe wie beispielsweise Propan geeignet. Besonders gute Regler sind verzweigte aliphatische Kohlenwasserstoffe mit tertiären H-Atomen, beispielsweise Isobutan, Isopentan, Isooctan oder Isododekan (2,2,4,6,6-Pentamethylheptan). Ganz besonders ge-

45

eignet ist Isododekan. Als weitere zusätzliche Regler können höhere Olefine wie beispielsweise Propylen eingesetzt werden.

Die Menge an verwendetem Regler entspricht den für das Hochdruck-  
5 polymerisationsverfahren üblichen Mengen.

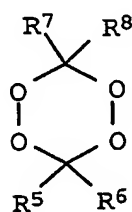
Als Starter für die radikalische Polymerisation können die üblichen Radikalstarter wie beispielsweise organische Peroxide, Sauerstoff oder Azoverbindungen eingesetzt werden. Auch  
10 Mischungen mehrerer Radikalstarter sind geeignet.

Als Radikalstarter verwendet man ein oder mehrere Peroxide, ausgewählt aus den kommerziell erhältlichen Substanzen

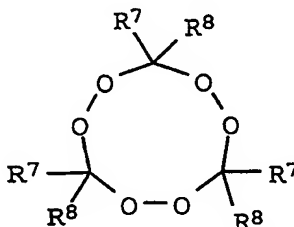
- 15 - Didekanoylperoxid, 2,5-Dimethyl-2,5-di(2-ethylhexanoylperoxy)hexan, tert.-Amylperoxy-2-ethylhexanoat, Dibenzoylperoxid, tert.-Butylperoxy-2-ethylhexanoat, tert.-Butylperoxydiethylacetat, tert.-Butylperoxydiethylisobutyrat,  
20 1,4-Di(tert.-butylperoxycarbo)-cyclohexan als Isomeren-  
gemisch, tert.-Butylperisononanoat, 1,1-Di-(tert.-butylperoxy)-3,3,5-trimethylcyclohexan, 1,1-Di-(tert.-butylperoxy)-cyclohexan, Methyl-isobutylketonperoxid, tert.-Butylperoxyisopropylcarbonat, 2,2-Di-tert.-butylperoxy)butan oder  
tert.-Butylperoxacetat;  
25 - tert.-Butylperoxybenzoat, Di-tert.-amylperoxid, Dicumylperoxid, die isomeren Di-(tert.-butylperoxyisopropyl)benzole, 2,5-Dimethyl-2,5-di-tert.-butylperoxyhexan, tert.-Butylcumylperoxid, 2,5-Dimethyl-2,5-di(tert.-butylperoxy)-hex-3-in, Di-  
30 tert.-butylperoxid, 1,3-Diisopropylmonohydroperoxid, Cumolhydroperoxid oder tert.-Butylhydroperoxid; oder  
- dimere oder trimere Ketonperoxide der allgemeinen Formel  
III a bis III c.

35

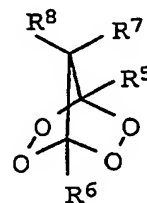
40



IIIa



IIIb



IIIc

45



Dabei sind die Reste R<sup>5</sup> bis R<sup>8</sup> gleich oder verschieden und ausgewählt aus

- C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, sec.-Butyl, iso-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, sec.-Pentyl, iso-Pentyl, n-Hexyl, n-Heptyl, n-Octyl; bevorzugt lineares C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, n-Butyl, n-Pentyl, n-Hexyl, besonders bevorzugt lineares C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl oder n-Butyl, ganz besonders bevorzugt ist Ethyl;
- C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>-Aryl wie Phenyl, 1-Naphthyl, 2-Naphthyl, 1-Anthryl, 2-Anthryl, 9-Anthryl, 1-Phenanthryl, 2-Phenanthryl, 3-Phenanthryl, 4-Phenanthryl und 9-Phenanthryl, bevorzugt Phenyl, 1-Naphthyl und 2-Naphthyl, besonders bevorzugt Phenyl.

Peroxide der allgemeinen Formeln III a bis III c sowie Verfahren zu ihrer Herstellung sind aus EP-A 0 813 550 bekannt.

- 20 Als Peroxide sind Di-tert.-butylperoxid, tert.-Butylperoxy-pivalat, tert.-Butylperoxyisononanoat oder Dibenzoylperoxid oder Gemische derselben besonders geeignet. Als Azoverbindung sei Azobisisobutyronitril ("AIBN") beispielhaft genannt. Die Radikalarstarter werden in für Polymerisationen üblichen Mengen dosiert.

25

- Die erfindungsgemäßen Thixotropiermittel enthalten weiterhin 5 bis 70 Gew.-%, bevorzugt 8 bis 50 Gew.-%, besonders bevorzugt 10 bis 20 Gew.-% mindestens eines Lösemittels, das mit dem Ethylenterpolymerwachs unverträglich ist. Unter mit dem Ethylenterpolymerwachs unverträglichen Lösemitteln im Sinne der vorliegenden Erfindung sind solche Lösemittel zu verstehen, die das betreffende Ethylenterpolymerwachs nicht oder nur in sehr geringen Anteilen, das heißt zu 1 Gew.-% oder weniger, bei Temperaturen bis zum Siedepunkt des jeweiligen Lösemittels zu lösen vermögen. Es handelt sich dabei in der Regel um polare Lösemittel, beispielsweise um Ether, Ester, Ketone, Alkohole, insbesondere um Ether wie Di-iso-Propylether, Di-n-Butylether, weiterhin um Ester wie Ethylacetat, n-Propylacetat, n-Butylacetat, n-Hexylacetat, Ethylpropionat, Ethylbutyrat; weiterhin um Ketone wie beispielsweise Methylethylketon, Diethylketon, Methylisobutylketon; weiterhin um Alkohole wie beispielsweise n-Butanol.

- Weiterhin enthalten die erfindungsgemäßen Thixotropiermittel 5 bis 85 Gew.-%, bevorzugt 10 bis 80 Gew.-%, besonders bevorzugt 30 bis 60 Gew.-% mindestens eines Lösemittels, das mit dem Ethylenterpolymerwachs und mit dem oder den erstgenannten Lösemitteln verträglich ist. Unter mit dem Ethylenterpolymerwachs und mit dem

ersten Lösemittel verträglichen Lösemitteln im Sinne der vorliegenden Erfindung sind solche Lösemittel zu verstehen, die das jeweilige Ethylenterpolymerwachs bei Temperaturen bis zum Siedepunkt, bevorzugt bei Temperaturen mindestens 10°C unterhalb des Siedepunkts des jeweiligen Lösemittels in nicht nur geringen Anteilen zu lösen vermögen, d.h. klare beispielsweise mindestens 5 bis 6 Gew.-%, bevorzugt 20 bis 30 Gew.-% Lösungen bilden. Außerdem müssen sie mit dem ersten Lösemittel als solchem in jedem Verhältnis ohne Phasentrennung mischbar sein. Zu nennen sind aromatische oder aliphatische Kohlenwasserstoffe, vorzugsweise solche mit 7 bis 11 C-Atomen, in reiner Form oder als Gemische; beispielsweise Toluol, Ethylbenzol, ortho-Xylol, meta-Xylol oder para-Xylol; weiterhin n-Heptan, n-Octan, iso-Octan, n-Dekan, Decalin; bevorzugt sind Toluol, Ethylbenzol, ortho-Xylol, meta-Xylol oder para-Xylol; weiterhin n-Hexan, Cyclohexan, n-Heptan, n-Octan, iso-Octan, n-Dekan sowie Mischungen wie beispielsweise Aliphatengemische, die unter dem Namen Petrolether bekannt sind, oder Mischungen aus aliphatischen und aromatischen Kohlenwasserstoffen mit 7 bis 11 C-Atomen, die beispielsweise unter dem Namen Solventnaphtha der BASF Aktiengesellschaft bekannt sind.

Die erfindungsgemäßen Thixotropiermittel zeigen sehr gute thixotrope Eigenschaften und ein insgesamt den aus dem Stand der Technik bekannten Thixotropiermitteln überlegenes Anwendungsprofil.

25

Ein weiterer Aspekt der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Thixotropiermittel. Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Thixotropiermittel vermischt man miteinander die Komponenten Ethylenterpolymerwachs, mindestens ein Lösemittel, das mit dem Ethylenterpolymerwachs unverträglich ist, und mindestens ein Lösemittel, das mit dem Ethylenterpolymerwachs und mit dem oder den erstgenannten Lösemitteln verträglich ist. Vorzugsweise geht man so vor, dass man zunächst das Ethylenterpolymerwachs in einem oder mehreren mit dem Ethylenterpolymerwachs verträglichen Lösemitteln löst, beispielsweise bei erhöhter Temperatur, bis man eine klare Lösung erhält. Der Lösevorgang lässt sich beispielsweise durch Rühren oder Schütteln beschleunigen. Anschließend gibt man mindestens ein mit dem Ethylenterpolymerwachs unverträgliches Lösemittel zu. Dabei ist es zweckmäßig, die Zugabe des oder der unverträglichen Lösemittel über einen kurzen Zeitraum durchzuführen.

Ein weiterer Aspekt der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung der erfindungsgemäßen Thixotropiermittel. Die erfindungsgemäßen Thixotropiermittel eignen sich ausgezeichnet als Komponente von Lacken, insbesondere von Metalliclacken. Metalliclacke, in der Patentliteratur auch als Metalleffektlackierungen bezeichnet, und

prinzipiell geeignete Zusammensetzungen sind beispielsweise in WO 87/05923 beschrieben. Die Verwendung der erfindungsgemäßen Thixotropiermittel als Komponente von Metalliclacken sowie Metalliclacke, enthaltend die erfindungsgemäßen Thixotropiermittel, sind  
5 eine weitere Ausführungsform der vorliegenden Erfindung. Schließlich sind ein Verfahren zur Herstellung von Lacken, insbesondere Metalliclacken durch Vermischen der erfindungsgemäßen Thixotropiermittel mit Pigmenten, beispielsweise Aluminiumpartikeln, Glimmer, Metallbronzen oder Kupfer eine weiterer Aspekt der vor-  
10 liegenden Erfindung.

Es wurde nun überraschend gefunden, dass sich die erfindungsgemäßen Thixotropiermittel ausgezeichnet als Komponente in Metalliclacken eignen, weil sie die Thixotropie der Metalliclacke  
15 erhöhen. Hoch thixotrope Metalliclacke sind den herkömmlichen Metalliclacken überlegen, weil sich in den gelagerten Proben die Pigmente, insbesondere die in Metalliclacken enthaltenen Aluminiumpartikel nicht absetzen, was zu einer unerwünschten Entmischung  
20 Lacke sehr gut auf Oberflächen auftragen. Ein weiterer Aspekt der vorliegenden Erfindung sind daher Oberflächen, beschichtet mit den erfindungsgemäßen Lacken und insbesondere Metalliclacken, enthaltend die erfindungsgemäßen Thixotropiermittel, sowie ein  
25 Verfahren zur Beschichtung von Oberflächen, insbesondere aus Metall mit den erfindungsgemäßen Metalliclacken, beispielsweise Karosserieoberflächen, Gehäuse und Geräte. Die erfindungsgemäß beschichteten Oberflächen und zeigen ausgezeichnete Eigenschaften, was beispielsweise Kratzfestigkeit betrifft. Außerdem sind die erfindungsgemäß beschichteten Oberflächen ausgezeichnet mattiert.

30

### Arbeitsbeispiele

Alle Volumenangaben beziehen sich auf Raumtemperatur und 1 bar, wenn nicht anders angegeben.

35

#### 1. Herstellung der Ethylenterpolymerwachse

Ethylen, Acrylsäure und Methylacrylat wurden in einem Hochdruckautoklaven, wie er in der Literatur beschrieben wird (M. Buback  
40 et al., Chem. Ing. Tech. 1994, 66, 510), polymerisiert. Hierzu wurden Ethylen und das Comonomerengemisch aus Acrylsäure und Methylacrylat, dem ca. 1000 bis 1500 ml·h<sup>-1</sup> einer Initiatorlösung, bestehend aus tert.-Butylperoxypivalat (0,02 mol·l<sup>-1</sup>) gelöst in  
Isododekan zugesetzt wurde, unter dem Reaktionsdruck von 1700 bar  
45 eingespeist. Als Regler wurden 600 ml/h einer Mischung aus Propionaldehyd und Isododekan (Volumenverhältnis 1:1) zudosiert. In Tabelle 1 sind die Polymerisationsbedingungen und in der Tabelle

2 die analytischen Daten der erhaltenen Polymerisate zusammengestellt.

Der Gehalt an Ethylen, Acrylsäure und Methylacrylat in den Ethylenterpolymerwachsen wurde NMR-spektroskopisch bzw. durch Titration (Säurezahl) bestimmt. Die Säurezahl der Polymerisate wurde titrimetrisch nach DIN 53402 bestimmt. Der KOH-Verbrauch entspricht dem Acrylsäure-Gehalt im Polymerisat.

10 Tabelle 1

Herstellung der Ethylenterpolymerwachse								
Nr.	$T_{\text{Reaktor,max}}$	Monomerzulauf		Davon [jeweils g h <sup>-1</sup> ]			Poly- mer [g h <sup>-1</sup> ]	
		Ethylen [g h <sup>-1</sup> ]	Comonomer + ID [ml·h <sup>-1</sup> ]	Acryl- säure	Methyl- acrylat	Isodo- dekan		
15								
	[°C]							
20	1	222	10000	990	43,0	43,0	689	2000
	2	220	10000	1450	63,0	63,0	1009	2100
	3	221	10000	1800	78,3	78,3	1252	2100
	4	220	10000	2200	95,7	95,7	1530	2300
	5	222	10000	960	44,7	89,3	625	2000
	6	220	10000	1400	65,1	130,1	912	2000
25	7	221	10000	1870	87,0	174,0	1218	2100
	8	220	10000	2180	101,4	202,8	1420	2200
	9	221	10000	970	44,5	133,5	601	2100
	10	220	10000	1400	64,2	192,7	867	2100
30	11	220	10000	1800	82,6	247,7	1115	2300
	12	221	10000	2400	110,1	330,3	1486	2500
	13	221	10000	1080	53,0	207,3	617	2500
	14	219	10000	1500	73,7	288,0	857	2300
	15	220	10000	1920	94,3	368,6	1097	2300
	16	220	10000	2440	119,8	468,4	1394	2700
35	17	220	10000	1470	67	202,2	910,1	2200
	18	220	10000	1550	68	68	1080	2100

Verwendete Abkürzungen: ID = Isododekan.

Die analytischen Daten der Ethylenterpolymerwachse finden sich in Tabelle 2. Außerdem finden sich in Tabelle 2 die Daten von Vergleichsprobe V1; V1 wurde analog zu Wachs 6 hergestellt, jedoch ohne Verwendung von Methylacrylat und unter Einsatz von 5,5 Gew.-% Acrylsäure im Zulauf. Der Acrylat-Gehalt des Ethylenterpolymerwachses V1 beträgt 5,5 Gew.-%.

Tabelle 2: Analytische Daten der Ethylenterpolymerwachse

5	Nr.	Zusammensetzung NMR/titrimetrisch			Säurezahl [mg KOH g <sup>-1</sup> ]	$\rho$ (23°C) [g cm <sup>-3</sup> ]	$\eta$ 120°C [mm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> ]	Schmp. [°C]
		Ethylen [Gew.-%]	Acrylsäure [Gew.-%]	Methylacrylat [Gew.-%]				
10	1	96,8	1,7	1,5	13,1	0,927	1000	104,6
	2	96,1	2,1	1,8	16,7	0,920	1140	103,1
	3	94,4	2,7	2,9	20,9	0,928	1080	101,3
	4	92,9	3,5	3,5	27,4	0,928	1020	98,7
	5	95,0	1,8	3,3	13,9	0,931	1080	102,7
	6	92,9	2,4	4,7	18,7	0,920	1070	100,0
	7	90,4	3,1	6,5	24,4	0,930	1040	95,8
	8	89,5	3,7	6,8	29,1	0,931	1070	92,8
15	9	92,6	1,7	5,7	13,1	0,930	900	100,4
	10	92,2	2,3	5,5	18,0	0,929	1080	97,0
	11	89,8	2,8	7,4	21,8	0,931	1020	93,5
	12	86,3	3,4	10,2	26,8	0,933	1030	89,6
	13	91,9	1,8	6,3	14,3	0,932	910	97,4
	14	89,0	2,4	8,6	18,8	0,933	920	93,4
20	15	85,8	3,0	11,2	23,4	0,931	880	88,4
	16	83,4	3,6	13,0	28,2	0,934	1020	84,6
	17	91,4	6,4	2,2	21,2	0,940	1660	99,2
	18	95,3	2,0	2,7	15,3	0,941	1770	105,7
	V1	95,5	4,5	-	43,0	0,930	1500	101,0

25 Die Schmelzviskosität wurde mit Hilfe von DSC nach DIN 51562 bestimmt, die Schmelzpunkte nach DIN 51007.

2. Herstellung der erfindungsgemäßen Thixotropiermittel und Prüfung auf Thixotropie

30

Die anwendungstechnische Prüfung erfolgte ohne Zugabe eines Pigments.

35

In einem Rundkolben mit Tropftrichter wurden 12 g Ethylenterpolymerwachs nach Tabelle 2 mit 82 g Solventnaphtha

(BASF Aktiengesellschaft) unter Rühren auf 105°C erhitzt, bis sich eine klare Lösung gebildet hatte. Anschließend wurde die Lösung

unter Rühren auf 80°C abgekühlt und über den Tropftrichter 106 g n-Butylacetat (Raumtemperatur) hinzugegeben. Es bildete sich ein

40

dispersierter Niederschlag. Schließlich wurde unter Rühren auf 32°C abgekühlt.

Nach mindestens 24 Stunden Lagerung bei Raumtemperatur wurden die Dispersionen kurz aufgeschüttelt und nochmals 45 Minuten stehen

45

gelassen. Danach wurden 0,5 g der Wachsdispersion auf eine waagrecht liegende Glasplatte gegeben. Nach einer Verweilzeit von einer Minute wurde die Glasplatte senkrecht aufgestellt. Als Maß

## 13

für die Thixotropie galt die Strecke (Messbereich 0-40 cm), die von der aufgetragenen Wachsdispersion innerhalb von 2 Minuten zurückgelegt wurde. Wurde innerhalb von 2 Minuten der Messbereich überschritten, so wurde die hierfür benötigte Zeit gemessen.

5 Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengefasst.

Tabelle 3. Anwendungstechnische Prüfergebnisse

10	Wachs	Ablaufstrecke		Glanz bei 60°	Bemerkungen
		Zeit [s]	Strecke [cm]		
	V1	120	7	75	Viele große Stippen
	17	120	24	48	Kaum Stippen
	18	120	10	17	Sehr wenig kleine Stippen

15

20

25

30

35

40

45

## Patentansprüche

1. Thixotropiermittel, enthaltend als Komponenten

5

0,1 bis 30 Gew.-% mindestens eines Ethylenterpolymerwachses,

5 bis 70 Gew.-% mindestens eines Lösemittels, das mit dem Ethylenterpolymerwachs unverträglich ist, und

10

5 bis 85 Gew.-% mindestens eines Lösemittels, das mit dem Ethylenterpolymerwachs und mit dem oder den erstgenannten Lösemitteln verträglich ist.

- 15 2. Thixotropiermittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es als Komponente mindestens ein Ethylenterpolymerwachs enthält, das aufgebaut ist aus

80 bis 99,9 Gew.-% Ethylen,

20

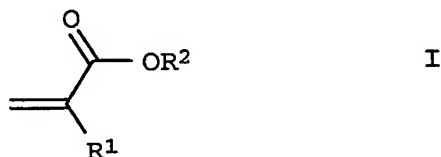
0,1 bis 20 Gew.-% mindestens zweier Comonomere, von denen

als erstes Comonomer 1 bis 99 Gew.-% mindestens einer C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>-Alken-carbonsäure und

25

als zweites Comonomer 99 bis 1 Gew.-% mindestens eines Esters der allgemeinen Formel I

30



35

wobei R<sup>1</sup> gewählt wird aus Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>-Cycloalkyl oder C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>-Aryl

und R<sup>2</sup> gewählt wird aus C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>-Cycloalkyl oder

40

C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>-Aryl.

3. Thixotropiermittel nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem ersten Comonomer um Acrylsäure handelt.

45

## 15

4. Thixotropiermittel nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass es sich in Formel I bei  $R^1$  um Wasserstoff oder Methyl und bei  $R^2$  um Methyl handelt.
- 5 5. Thixotropiermittel nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass das Ethylencopolymerwachs aus
- 10 90 bis 99 Gew.-% Ethylen und 10 bis 1 Gew.-% mindestens zweier Comonomere aufgebaut ist, von denen
- 15 30 bis 70 Gew.-% mindestens einer  $C_3$ - $C_{12}$ -Alkencarbonsäure als erstes Comonomer und
- 70 bis 30 Gew.-% mindestens eines Esters der allgemeinen Formel I als zweites Comonomer der allgemeinen Formel I gewählt werden.
- 20 6. Verfahren zur Herstellung von Thixotropiermitteln nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass man das Ethylenterpolymerwachs zunächst in einem oder mehreren mit dem Ethylenterpolymerwachs verträglichen Lösemittel löst und anschließend mindestens ein mit dem Ethylenterpolymerwachs unverträgliches Lösemittel zugibt.
- 25 7. Lacke, enthaltend mindestens ein Thixotropiermittel nach einem der Ansprüche 1 bis 5.
8. Metalliclacke, enthaltend mindestens ein Thixotropiermittel nach einem der Ansprüche 1 bis 5.
- 30 9. Verfahren zur Herstellung von Lacken oder Metalliclacken durch Vermischen der Thixotropiermittel nach einem der Ansprüche 1 bis 5.
- 35 10. Oberflächen, beschichtet mit Lacken oder Metalliclacken, enthaltend mindestens ein Thixotropiermittel nach einem der Ansprüche 1 bis 5.

40

45



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP 03/03613

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
IPC 7 C09D5/04 C09D123/08 C09D133/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 7 C09D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4 365 029 A (REIZER ROBERT F ET AL) 21 December 1982 (1982-12-21) column 2, line 15 - line 42 column 4, line 3 - line 4 examples claims 1,5,8-10,14-16	1-10
X	US 4 875 964 A (MARIUS HERT) 24 October 1989 (1989-10-24) example 8 claims 1,2,4	1-10
A	US 5 374 687 A (COOPERMAN MURRAY C ET AL) 20 December 1994 (1994-12-20) column 5, line 12 - line 15 column 5, line 58 - line 66 -/--	1-7,9,10

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*&\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

21 July 2003

Date of mailing of the international search report

25/07/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Russell, G

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/03613

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 3 215 678 A (ADELMAN, ROBERT L) 2 November 1965 (1965-11-02) examples claims ---	1-6,9,10
A	US 4 200 561 A (CHANG IRVING B) 29 April 1980 (1980-04-29) cited in the application claims 1,6-10 ---	1-7,9,10
A	DE 34 46 781 A (EXXON RESEARCH ENGINEERING CO) 4 July 1985 (1985-07-04) page 21, line 22 -page 22, line 29 ---	1-6,9
A	US 4 296 019 A (NELSON ALFRED R ET AL) 20 October 1981 (1981-10-20) column 3, line 11 - line 17 examples claims 1,2 -----	1-10

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 03/03613

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4365029	A	21-12-1982	NONE	
US 4875964	A	24-10-1989	FR 2581387 A1 AT 53604 T AU 594674 B2 AU 5699686 A CA 1286441 C CN 86103847 A , B CN 1039819 A DE 3671912 D1 EP 0222791 A1 WO 8606398 A1 JP 62502692 T PT 82498 A , B US 5158807 A	07-11-1986 15-06-1990 15-03-1990 18-11-1986 16-07-1991 13-05-1987 21-02-1990 19-07-1990 27-05-1987 06-11-1986 15-10-1987 01-06-1986 27-10-1992
US 5374687	A	20-12-1994	AU 666136 B2 AU 2740192 A BR 9203589 A CA 2079847 A1 DE 69231882 D1 DE 69231882 T2 EP 0541477 A1 JP 7034016 A KR 192620 B1 MX 9206346 A1 ZA 9206584 A	01-02-1996 06-05-1993 11-05-1993 05-05-1993 26-07-2001 29-11-2001 12-05-1993 03-02-1995 15-06-1999 01-11-1993 08-03-1993
US 3215678	A	02-11-1965	AT 260521 B BE 618156 A CH 443687 A DE 1520492 A1 DK 106646 C FR 1323378 A GB 1002376 A LU 41787 A1 NL 124073 C NL 278860 A NO 126489 B SE 317504 B	11-03-1968  15-09-1967 19-06-1969 27-02-1967 05-04-1963 25-08-1965 26-07-1962  12-02-1973 17-11-1969
US 4200561	A	29-04-1980	NONE	
DE 3446781	A	04-07-1985	US 4518757 A US 4523929 A US 4586937 A CA 1244194 A1 DE 3446781 A1 JP 60231709 A NO 845208 A US 4880436 A US 4625745 A US 4599377 A US 4621111 A US 4715865 A	21-05-1985 18-06-1985 06-05-1986 01-11-1988 04-07-1985 18-11-1985 24-06-1985 14-11-1989 02-12-1986 08-07-1986 04-11-1986 29-12-1987
US 4296019	A	20-10-1981	JP 56079136 A	29-06-1981

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/03613

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 7 C09D5/04 C09D123/08 C09D133/06

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C09D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 4 365 029 A (REIZER ROBERT F ET AL) 21. Dezember 1982 (1982-12-21) Spalte 2, Zeile 15 - Zeile 42 Spalte 4, Zeile 3 - Zeile 4 Beispiele Ansprüche 1,5,8-10,14-16 ---	1-10
X	US 4 875 964 A (MARIUS HERT) 24. Oktober 1989 (1989-10-24) Beispiel 8 Ansprüche 1,2,4 ---	1-10
A	US 5 374 687 A (COOPERMAN MURRAY C ET AL) 20. Dezember 1994 (1994-12-20) Spalte 5, Zeile 12 - Zeile 15 Spalte 5, Zeile 58 - Zeile 66 --- -/-	1-7,9,10

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

- \* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- \*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
  - \*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
  - \*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
  - \*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
  - \*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

- \*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- \*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- \*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahelegend ist
- \*Z\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

21. Juli 2003

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

25/07/2003

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Russell, G

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/03613

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 3 215 678 A (ADELMAN ROBERT L) 2. November 1965 (1965-11-02) Beispiele Ansprüche ----	1-6,9,10
A	US 4 200 561 A (CHANG IRVING B) 29. April 1980 (1980-04-29) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche 1,6-10 ----	1-7,9,10
A	DE 34 46 781 A (EXXON RESEARCH ENGINEERING CO) 4. Juli 1985 (1985-07-04) Seite 21, Zeile 22 -Seite 22, Zeile 29 ----	1-6,9
A	US 4 296 019 A (NELSON ALFRED R ET AL) 20. Oktober 1981 (1981-10-20) Spalte 3, Zeile 11 - Zeile 17 Beispiele Ansprüche 1,2 -----	1-10

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationaler Aktenzeichen

PCT/EP 03/03613

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 4365029	A	21-12-1982	KEINE
US 4875964	A	24-10-1989	FR 2581387 A1 07-11-1986 AT 53604 T 15-06-1990 AU 594674 B2 15-03-1990 AU 5699686 A 18-11-1986 CA 1286441 C 16-07-1991 CN 86103847 A ,B 13-05-1987 CN 1039819 A 21-02-1990 DE 3671912 D1 19-07-1990 EP 0222791 A1 27-05-1987 WO 8606398 A1 06-11-1986 JP 62502692 T 15-10-1987 PT 82498 A ,B 01-06-1986 US 5158807 A 27-10-1992
US 5374687	A	20-12-1994	AU 666136 B2 01-02-1996 AU 2740192 A 06-05-1993 BR 9203589 A 11-05-1993 CA 2079847 A1 05-05-1993 DE 69231882 D1 26-07-2001 DE 69231882 T2 29-11-2001 EP 0541477 A1 12-05-1993 JP 7034016 A 03-02-1995 KR 192620 B1 15-06-1999 MX 9206346 A1 01-11-1993 ZA 9206584 A 08-03-1993
US 3215678	A	02-11-1965	AT 260521 B 11-03-1968 BE 618156 A CH 443687 A 15-09-1967 DE 1520492 A1 19-06-1969 DK 106646 C 27-02-1967 FR 1323378 A 05-04-1963 GB 1002376 A 25-08-1965 LU 41787 A1 26-07-1962 NL 124073 C NL 278860 A NO 126489 B 12-02-1973 SE 317504 B 17-11-1969
US 4200561	A	29-04-1980	KEINE
DE 3446781	A	04-07-1985	US 4518757 A 21-05-1985 US 4523929 A 18-06-1985 US 4586937 A 06-05-1986 CA 1244194 A1 01-11-1988 DE 3446781 A1 04-07-1985 JP 60231709 A 18-11-1985 NO 845208 A 24-06-1985 US 4880436 A 14-11-1989 US 4625745 A 02-12-1986 US 4599377 A 08-07-1986 US 4621111 A 04-11-1986 US 4715865 A 29-12-1987
US 4296019	A	20-10-1981	JP 56079136 A 29-06-1981